

(19)日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11)特許出願公開番号

特開平7-244361

(43)公開日 平成7年(1995)9月19日

(51)Int.Cl.⁶
G 0 3 C 7/32
C 0 7 D 513/04
G 0 3 C 1/73

識別記号
G 0 3 C 7/32
C 0 7 D 513/04
G 0 3 C 1/73

厅内整理番号
3 2 5

9413-2H

F I

技術表示箇所

審査請求 未請求 請求項の数 5 O L (全 8 頁)

(21)出願番号

特願平6-33831

(22)出願日

平成6年(1994)3月3日

(71)出願人 000001270

コニカ株式会社

東京都新宿区西新宿1丁目26番2号

(72)発明者 石井 文雄

東京都日野市さくら町1番地コニカ株式会
社内

(54)【発明の名称】 新規な写真用カプラー及びハロゲン化銀写真感光材料

(57)【要約】

【目的】 カプラーから形成されたハロゲン化銀カラー写真色素画像が、熱・湿度および光に対して堅牢であり、カラー写真感光材料に有用なマゼンタカプラーまたはシアンカプラーを提供し、該カプラーを含有するハロゲン化銀写真感光材料を提供する。

【構成】 新規なピラゾロチアゾール系写真用カプラー又は該カプラーを含有するハロゲン化銀写真感光材料。

1

2

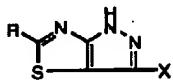
【特許請求の範囲】

【請求項1】 新規なピラゾロ[3,4-d]チアゾール類写真用カブラー。

【請求項2】 下記一般式〔I〕で表される写真用カブラー。

【化1】

一般式〔I〕



〔式中、Rは水素原子または置換基を表し、Xは水素原子または発色現像主葉の酸化体との反応により離脱しうる基を表す。〕

【請求項3】 前記一般式〔I〕において、Rで表される置換基に、少なくとも1つ以上の耐拡散性防止基を有することを特徴とする請求項1記載の写真用カブラー。

【請求項4】 前記一般式〔I〕において、Rで表される置換基に、炭素数10~20の直鎖又は分岐のアルキル基、或いは炭素数4~10の直鎖又は分岐のアルキル基を置換基として有するフェニル基を耐拡散性防止基として有することを特徴とする請求項1記載の写真用カブラー。

【請求項5】 支持体上に、少なくとも1層以上のハロゲン化銀乳剤層を有し、かつ該ハロゲン化銀乳剤層に前記一般式〔I〕で表される化合物を含有することを特徴とするハロゲン化銀写真感光材料。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【産業上の利用分野】 本発明はハロゲン化銀カラー写真感光材料の素材として用いられる新規なカブラーに関し、詳しくは熱・温気および光に対する堅牢性が優れている色素画像を形成できる新規な写真用カブラー並びに該カブラーを含有するハロゲン化銀写真感光材料に関するものである。

【0002】

【従来の技術】 一般に、カラー写真を製造する場合には、ハロゲン化銀カラー写真感光材料に露光を与えた後、これを発色現像処理すると、その露光領域において、酸化された芳香族第一級アミン発色現像主葉と色素形成カブラーとが反応して色素を生成し、色画像が形成されるが、このような写真方法においては減色法による色再現法が使用され、それによってイエロー、マゼンタおよびシアンの各色画像が形成される。

【0003】 従来、上記のイエロー色画像を形成させるために用いられる写真用カブラーとしては、例えばアシリアルアセトアニリド系カブラーがあり、またマゼンタ色画像形成用のカブラーとしては、例えばピラゾロン、ピラゾロベンズイミダゾール、ピラゾロトリニアゾールまたはインダゾロン系カブラーが知られており、さらにシアン色画像形成用のカブラーとしては、例えばフェノールま

50

たはナフトール系カブラーが一般的に用いられており、これらのカブラーから得られる色素画像は、長時間光に曝されても、また高温、高温下に保存されても変褪色しないことが望まれている。

【0004】 しかしながら、シアン色素を形成するためのカブラーとして、これまでに研究・実用化が進められてきた上記フェノール系カブラーおよびナフトール系カブラーは、形成されたシアン色素画像の分光吸収特性、耐熱性および耐湿性等の点で今一つ不十分であり、したがってこれの改良をめざして、カブラー中の置換基の選択、探求をはじめとして、従来種々の提案がなされているが、これらの特性に関するすべての要求を満足するようなカブラーは未だ発見されていない。

【0005】 一方、マゼンタ色画像形成カブラーとして従来広く実用に供され、また研究されてきた5-ピラゾロン系カブラーから形成される色素は、熱および光に対する堅牢性については優れているものの、黄色成分に色漏りの原因となる不要吸収を有するので、これを解決するために、ピラゾロベンズイミダゾール、インダゾロン、ピラゾロトリニアゾール、イミダゾピラゾール、ピラゾロピラゾール、ピラゾロテトラゾール系等のカブラーが提案され、事実これらのカブラーは色再現性の点からみると好ましいものであるけれども、そのカブラーから形成される色素は光に対する堅牢性が著しく低く、変褪色を起こしやすいという問題がある。

【0006】

【発明が解決しようとする課題】 そこで本発明者等は、このような状況に鑑みてさらに研究を進めた結果熱・温気および光に対して色相変化を起こさない色素画像を形成できる写真用カブラーを見出した。

【0007】 したがって、本発明の第一の目的はハロゲン化銀カラー写真感光材料の素材として用いられる新規な写真用カブラーを提供することにあり、そして本発明の第二の目的は熱・温気および光に起因する色相の変化を起こさない色画像を形成できるカラー写真用カブラー並びに該カブラーを含有するハロゲン化銀写真感光材料を提供することにある。

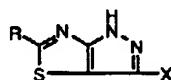
【0008】

【課題を解決するための手段】 本発明の上記目的は下記一般式〔I〕で表される写真用カブラーによって達成される。

【0009】

【化2】

一般式〔I〕



【0010】 式中、Rは水素原子または置換基を表し、Xは水素原子または発色現像主葉の酸化体との反応により離脱しうる基を表す。

【0011】前記一般式〔I〕において、Rで表される置換基に、少なくとも1つ以上の耐拡散性防止基を有することが好ましいが、該耐拡散性防止基は、炭素数10～20の直鎖又は分岐のアルキル基、或いは炭素数4～10の直鎖又は分岐のアルキル基を置換基として有するフェニル基が好ましい。

【0012】別の態様として、支持体上に、少なくとも1層以上のハロゲン化銀乳剤層を有し、かつ該ハロゲン化銀乳剤層に前記一般式〔I〕で表される化合物を含有することを特徴とするハロゲン化銀写真感光材料によって達成される。

【0013】以下、より具体的に本発明を説明する。

【0014】一般式〔I〕において、Rの表す置換基としては特に制限はないが、代表的には、アルキル、アリール、アニリノ、アシルアミノ、スルホンアミド、アルキルチオ、アリールチオ、アルケニル、シクロアルキル等の各基が挙げられるが、この他にハロゲン原子及びシクロアルケニル、アルキニル、複素環、スルホニル、スルフィニル、ホスホニル、アシル、カルバモイル、スルファモイル、シアノ、アルコキシ、アリールオキシ、複素環オキシ、シロキシ、アシルオキシ、スルホニルオキシ、カルバモイルオキシ、アミノ、アルキルアミノ、イミド、ウレイド、スルファモイルアミノ、アルコキシカルボニルアミノ、アリールオキシカルボニルアミノ、アルコキシカルボニル、アリールオキシカルボニル、複素環チオ、チオウレイド、カルボキシ、ヒドロキシ、メルカブト、ニトロ、スルホ等の各基、ならびにスピロ化合物残基、有橋炭化水素化合物残基等も挙げられる。

【0015】以下、Rで表される基において、アルキル基としては、炭素数1～32のものが好ましく、直鎖でも分岐でもよい。

【0016】アリール基としては、フェニル基が好ましく、置換基を有するものがより好ましい。

【0017】アシルアミノ基としては、アルキルカルボニルアミノ基、アリールカルボニルアミノ基等が挙げられる。

【0018】スルホンアミド基としては、アルキルスルホニルアミノ基、アリールスルホニルアミノ基等が挙げられる。

【0019】アルキルチオ基、アリールチオ基におけるアルキル成分、アリール成分は上記Rで表されるアルキル基、アリール基が挙げられる。

【0020】アルケニル基としては、炭素数2～32のもの、シクロアルキル基としては炭素数3～12、特に5～7のものが好ましく、アルケニル基は直鎖でも分岐でもよい。

【0021】シクロアルケニル基としては、炭素数3～12、特に5～7のものが好ましい。

スルホニル基としてはアルキルスルホニル基、アリールスルホニル基等；スルフィニル基としてはアルキルスル

フィニル基、アリールスルフィニル基等；ホスホニル基としてはアルキルホスホニル基、アルコキシホスホニル基、アリールオキシホスホニル基、アリールホスホニル基等；アシル基としてはアルキルカルボニル基、アリールカルボニル基等；カルバモイル基としてはアルキルカルバモイル基、アリールカルバモイル基等；スルファモイル基としてはアルキルスルファモイル基、アリールスルファモイル基等；アシルオキシ基としてはアルキルカルボニルオキシ基、アリールカルボニルオキシ基等；スルホニルオキシ基としては、アルキルスルホニルオキシ基、アリールスルホニルオキシ基等；カルバモイルオキシ基としてはアルキルカルバモイルオキシ基、アリールカルバモイルオキシ基等；ウレイド基としてはアルキルウレイド基、アリールウレイド基等；スルファモイルアミノ基としてはアルキルスルファモイルアミノ基、アリールスルファモイルアミノ基等；複素環基としては5～7員のものが好ましく、具体的には2-フリル基、2-チエニル基、2-ピリミジニル基、2-ベンゾチアゾリル基、1-ピロリル基、1-テトラゾリル基等；複素環オキシ基としては5～7員の複素環を有するものが好ましく、例えば3,4,5,6-テトラヒドロピラニル-2-オキシ基、1-フェニルテトラゾール-5-オキシ基等；複素環チオ基としては、5～7員の複素環チオ基が好ましく、例えば2-ピリジルチオ基、2-ベンゾチアゾリルチオ基、2,4-ジフェノキシ-1,3,5-トリアゾール-6-チオ基等；シロキシ基としてはトリメチルシロキシ基、トリエチルシロキシ基、ジメチルブチルシロキシ基等；イミド基としてはコハク酸イミド基、3-ヘプタデシルコハク酸イミド基、フタルイミド基、グルタルイミド基等；スピロ化合物残基としてはスピロ〔3,3〕ヘプタン-1-イル等；有橋炭化水素化合物残基としてはビシクロ〔2,2,1〕ヘプタン-1-イル、トリシクロ〔3,3,1,1^{3,1}〕デカン-1-イル、7,7-ジメチルビシクロ〔2,2,1〕ヘプタン-1-イル等が挙げられる。

【0022】一般式〔I〕において、Rはさらに長鎖炭化水素基やポリマー残基などの耐拡散性の置換基を有することが好ましい。

【0023】Xの表す発色現像主葉の酸化体との反応により離脱しうる基としては、例えばハロゲン原子（塩素原子、臭素原子、弗素原子等）及びアルコキシ、アリールオキシ、複素環オキシ、アシルオキシ、スルホニルオキシ、アルコキシカルボニルオキシ、アリールオキシカルボニル、アルキルオキザリルオキシ、アルコキシオキザリルオキシ、アルキルチオ、アリールチオ、複素環チオ、アルキルオキシチオカルボニルチオ、アシルアミノ、スルホンアミド、N原子で結合した含窒素複素環、アルキルオキシカルボニルアミノ、アリールオキシカルボニルアミノ、カルボキシル等が挙げられるが、好ましくはハロゲン原子である。

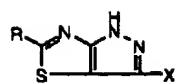
【0024】次に本発明の代表的化合物例を以下に示すが、本発明はこれらに限定されるものではない。

5

6

【0025】

* * 【表1】



化合物No.	X	R
1	H	
2	Cl	
3	Cl	
4	Cl	
5	Cl	
6	Cl	
7	Cl	
8	Cl	
9	Cl	
10	Cl	
11	Cl	
12	Cl	

【0026】

【表2】

化合物No	X	R
13	Cl	
14	Cl	
15	Cl	
16	-O-phenyl-COOH	
17	-O-phenyl-SO2-phenyl-OH	
18		
19		
20	-S-CH2CH2OH	
21	-SCH2COOH	
22		
23	-O-CH2CO2CH3	
24	-OCH2CO2C8H17	

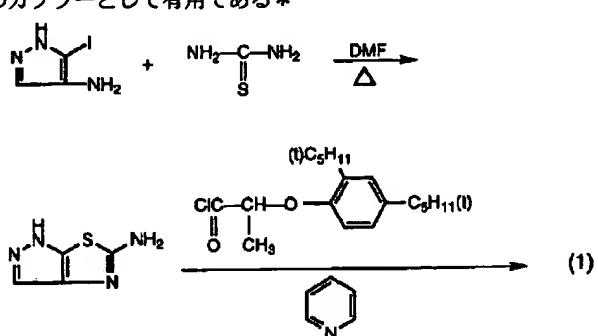
【0027】前記の本発明のカブラーは、公知の例え
ば、M. H. Elnagdi, S. M. Fahmy, M. R. H. Elmoghayar and E.
M. Kandeel; J. Heterocycl. Chem., 16, 13 (1979)に記載さ
れている合成法に準じて合成することができる。

【0028】なお、上記引用文献には、該文献に記載さ
れた化合物がカラー写真用のカブラーとして有用である*

*ことは全く記載されていない。
【0029】(合成例) 例示化合物(1)は、以下の合
成スキームに従って合成した。

【0030】

【化3】



【0031】本発明のカブラーは通常ハロゲン化銀1モ
ル当り 1×10^{-3} モル~1モル、好ましくは 1×10^{-2} モル
 $\sim 8 \times 10^{-1}$ モルの範囲で用いることができる。

【0032】また本発明のカブラーは他の種類のシアン

カブラーおよびマゼンタカブラーと併用することもでき
る。本発明のカブラーには、通常の色素形成カブラーに
おいて用いられる方法および技術が、同様に適用され

る。

【0033】本発明のカブラーには、いかなる発色法によるカラー写真形成用素材としても用いることができるが、具体的には、外式発色法および内式発色法が挙げられる。外式発色法として用いられる場合、本発明のカブラーはアルカリ水溶液あるいは有機溶媒（例えばアルコールなど）に溶解して、現像処理液中に添加し使用することができる。

【0034】本発明のカブラーを内式発色法によるカラー写真形成用素材として用いる場合、本発明のカブラーは写真感光材料中に含有させて使用する。

【0035】典型的には、本発明のカブラーをハロゲン化銀乳剤に配合し、この乳剤を支持体上に塗布してカラー感光材料を形成する方法が好ましく用いられる。

【0036】本発明のカブラーは、例えばカラーのネガおよびポジフィルム並びにカラー印画紙などのカラー写真感光材料に用いられる。

【0037】このカラー印画紙を初めとする本発明のカブラーを用いた感光材料は、単色用のものでも多色用のものでもよい。多色用感光材料では、本発明のカブラーはいかなる層に含有させててもよいが、通常は緑感光性ハロゲン化銀乳剤層または／および赤色感光性ハロゲン化銀に含有させる。多色用感光材料はスペクトルの3原色領域のそれぞれに感光性を有する色素画像形成構成単位を有する。各構成単位は、スペクトルのある一定領域に対して感光性を有する単層または多層乳剤層から成ることができる。画像形成構成単位の層を含めて感光材料の構成層は、当業界で知られているように種々の順序で配列することができる。

【0038】典型的な多色用感光材料は、少なくとも1つのシアンカブラーを含有する少なくとも1つの赤感光性ハロゲン化銀乳剤層からなるシアン色素画像形成構成単位、少なくとも1つのマゼンタカブラーを含有する少なくとも1つの緑感光性ハロゲン化銀乳剤層からなるマゼンタ色素画像形成構成単位、（シアンカブラーまたは／およびマゼンタカブラーの少なくとも1つは本発明のカブラーである。）少なくとも1つのイエローカブラーを含有する少なくとも1つの青感光性ハロゲン化銀乳剤層からなるイエロー色素画像形成構成単位を支持体上に担持させたものからなる。

【0039】感光材料は、追加の層例えばフィルター層、中間層、保護層、下塗り層等を有することができる。

【0040】本発明のカブラーを乳剤に含有せしめるには、従来公知の方法に従えばよい。例えばトリクロレジルホスフェート、ジブチルタル酸等の沸点が175°C以上の高沸点有機溶媒または酢酸ブチル、プロピオン酸ブチル等の低沸点溶媒のそれぞれ単独にまたは必要に応じてこれらの混合液に本発明のカブラーを単独または併用して溶解した後、界面活性剤を含むゼラチン水溶液と混合し、次に高速回転ミキサーまたはコロイドミルで乳

化した後、ハロゲン化銀に添加して本発明に使用するハロゲン化銀乳剤を調製することができる。

【0041】本発明のカブラーを用いた感光材料に好ましく用いられるハロゲン化銀組成としては、塩化銀、塩臭化銀または塩沃臭化銀がある。また更に、塩化銀と臭化銀の混合物等の組合せ混合物であってもよい。即ち、ハロゲン化銀乳剤がカラー用印画紙に用いられる場合には、特に速い現像性が求められるので、ハロゲン化銀のハロゲン組成として塩素原子を含むことが好ましく、少なくとも95%以上の塩化銀を含有する塩化銀、塩臭化銀または塩沃臭化銀であることが特に好ましい。

【0042】ハロゲン化銀乳剤は、常法により化学増感される。また、所望の波長域に光学的に増感できる。

【0043】ハロゲン化銀乳剤には、感光材料の製造工程、保存中、あるいは写真処理中のカブリの防止、および／又は写真性能を安定に保つことを目的として写真業界においてカブリ防止剤または安定剤として知られている化合物を加えることができる。

【0044】本発明のカブラーを用いたカラー感光材料には、通常感光材料に用いられる色カブリ防止剤、色素画像安定化剤、紫外線防止剤、帯電防止剤、マット剤、界面活性剤等を用いることができる。

【0045】これらについては、例えばリサーチ・ディスクロージャー（Research Disclosure）176巻、22～31頁（1978年12月）の記載を参考にすることができる。

【0046】本発明のカブラーを用いたカラー写真感光材料は、当業界公知の発色現像処理を行うことにより画像を形成することができる。

【0047】本発明に係るカブラーを用いたカラー写真感光材料は、親水性コロイド層中に発色現像主葉を発色現像主葉そのものとして、あるいはそのプレカーラーとして含有し、アルカリ性の活性化浴により処理することもできる。

【0048】本発明のカブラーを用いたカラー写真感光材料は、発色現像後、漂白処理、定着処理を施される。漂白処理は定着処理と同時に実行してもよい。

【0049】定着処理の後は、通常は水洗処理が行われる。また水洗処理の代替えとして安定化処理を行ってもよいし、両者を併用してもよい。

【0050】

【実施例】次に本発明を実施例によって具体的に説明するが、本発明はこれらに限定されるものではない。

【0051】実施例1

ポリエチレンで両面ラミネートされた紙支持体上に下記の各層を支持体側より順次塗設し、赤色感光性カラー感光材料試料1を作製した。尚、化合物の添加量は特に断りのない限り1m²当たりを示す（ハロゲン化銀は銀換算値）。

【0052】第1層：乳剤層

50 ゼラチン1.2g、赤感性塩臭化銀乳剤（塩化銀99.5モル

11

%含有) 0.35g およびジオクチルホスフェート0.50gに溶解した比較シアンカブラーa 7.5×10^{-4} モルからなる赤感性乳剤層。

【0053】第2層:保護層

ゼラチン0.50gを含む保護層。尚、硬膜剤として2,4-ジクロロ-6-ヒドロキシ-s-トリアジンナトリウム塩をゼラチン1g当り0.017gになるよう添加した。

【0054】次に、試料1において比較カブラーaを表3に示すカブラー(添加量は比較カブラーaと同モル量)に代えた以外は、全く同様にして、本発明の試料2～7を作製した。

【0055】上記で得た試料1～7は、それぞれ常法に従ってウェッジ露光を与えた後、次の工程で現像処理を*

(発色現像液)

純水	800ml
トリエタノールアミン	10g
N,N-ジエチルヒドロキシルアミン	5g
臭化カリウム	0.02g
塩化カリウム	2g
亜硫酸カリウム	0.3g
1-ヒドロキシエチリデン-1,1-ジホスホン酸	1g
エチレンジアミン四酢酸	1g
カテコール-3,5-ジスルホン酸二ナトリウム塩	1g
ジエチレングリコール	10g
N-エチル-N-β-メタンスルホニアミドエチル-3-メチル-4-アミノアニリン	
硫酸塩	5.4g
蛍光増白剤(4,4'-ジアミノスチルベンジスルホン酸誘導体)	1g
炭酸カリウム	27g

水を加えて11とし、水酸化カリウムまたは硫酸でpH

*【0059】

を10.10に調整する。

*30

(漂白定着液)

エチレンジアミン四酢酸鉄第2鉄アンモニウム2水塩	60.0g
エチレンジアミン四酢酸	3.0g
チオ硫酸アンモニウム(70%水溶液)	100.0ml
亜硫酸アンモニウム(40%水溶液)	27.5ml

炭酸カリウムまたは冰酢酸でpH5.7に調整し、水を加えて全量を1000mlとする。★【0060】★

(安定化液)

5-クロロ-2-メチル-4-イソチアゾリン-3-オン	0.2g
エチレングリコール	0.3g
1,2-ベンズイソチアゾリン-3-オン	1.0g
1-ヒドロキシエチリデン-1,1-ジホスホン酸	2.0g
オルトフェニルフェノール	1.0g
エチレンジアミン四酢酸	1.0g
水酸化アンモニウム(20%水溶液)	3.0g
蛍光増白剤(4,4'-ジアミノスチルベンジスルホン酸誘導体)	1.5g

水を加えて11とし、水酸化カリウムまたは硫酸でpHを7.0に調整する。

【0061】上記で処理された試料1～7について、濃度計(コニカ株式会社製KD-7型)を用いて濃度を測定 50 【0062】結果を表3に示す。但し色素画像の耐熱

*行った。

【0056】(現像処理工程)

処理工程	温 度	時 間
発色現像	35.0±0.3°C	45秒
漂白定着	35.0±0.3°C	45秒
安 定	30～34°C	90秒
(3槽力スケード)		
乾 燥	60～80°C	60秒

処理液の組成は下記に示す。

【0057】安定処理は安定タンク第3槽から第1槽への向流方式で補充した。

【0058】

し、さらに、上記各処理済試料を高温・高湿(60°C, 80%RH)雰囲気下に14日間放置し、色素画像の耐熱・耐温性を調べた。

【0062】結果を表3に示す。但し色素画像の耐熱

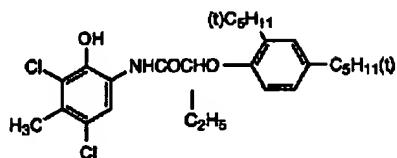
13

性、耐湿性は初濃度1.0に対する耐熱、耐湿試験後の色素残存パーセントで表す。

【0063】

【化4】

比較カブラーa



【0064】

【表3】

試料No.	使用カブラー	色素残存率(%)
1	比較カブラーa	58
2	本発明例示6	81
3	♦ 7	83
4	♦ 9	84
5	♦ 10	82
6	♦ 23	81
7	♦ 24	80

【0065】表3の結果から明らかなように、本発明のカブラーを用いた試料は、比較カブラーを用いた試料に比べていずれも色素残存率が高く、高熱・高温においても褐色が起こり難いことがわかる。

【0066】実施例2

実施例1の試料1における赤感性塩臭化銀乳剤(塩化銀99.5モル%含有)0.35gに代えて緑感性塩臭化銀乳剤*

* (塩化銀99.5モル%含有) 0.35gを使用し、比較シアンカブラーa 9.1×10^{-4} モルに代えて比較マゼンタカブラーb及び本発明のマゼンタカブラー(表4に示す)を、それぞれ 7.5×10^{-4} モル使用した以外は実施例1と同様にして試料8~14を作製し、実施例1と同様の露光および現像処理を行った。

【0067】上記で処理された試料8~14について、濃度計(コニカ株式会社製KD-7型)を用いて濃度を測定し、さらに、上記各処理済試料を高温・高温(60°C, 80%RH)雰囲気下に12日間放置し、色素画像の耐熱・耐湿性を調べた。

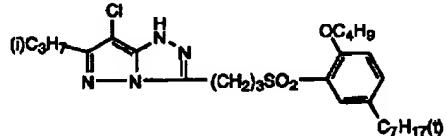
【0068】結果を表4に示す。但し色素画像の耐熱性、耐湿性は初濃度1.0に対する耐熱、耐湿試験後の色素残存パーセントで表す。

【0069】また、各試料をキセノンフェードメーターで4日間照射した後、濃度を測定し初濃度1.0に対する耐光試験後の色素残存率から色素画像の耐光性を調べ併せて表4に示す。

【0070】

【化5】

比較カブラーb



【0071】

【表4】

試料No.	使用カブラー	色素残存率(%)	
		耐熱・耐湿性	耐光性
8	比較カブラーb	88	40
9	本発明例示2	90	54
10	♦ 3	92	55
11	♦ 5	93	57
12	♦ 8	91	56
13	♦ 16	92	56
14	♦ 17	93	54

【0072】表4から、一般式(I)で表されるカブラーを使用した試料9~14は、比較カブラーbを使用した試料8に比べて熱・温度および光に対して堅牢であり、本発明の効果を有することがわかった。

【0073】

【発明の効果】本発明のカブラーから形成されたシアンまたはマゼンタ色画像は、熱、温度および光に対して堅牢であり、カラー写真感光材料に有用であった。